JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

194. Band.

Ueber Ultramarin;

von Dr. *Reinhold Hoffmann*.

(Eingelaufen den 2. Juli 1878.)

Die in den letzten Jahren erschienenen Abhandlungen über Ultramarin wenden sich vorzugsweise der theoretischen Seite zu und suchen die chemische Constitution des Ultramarins oder richtiger der Ultramarinverbindungen auf neuen Wegen zu erforschen und zu erklären. Es dürfte daher jetzt der Zeitpunkt gekommen sein, auch mit denjenigen theoretischen Schlüssen vor die Oeffentlichkeit zu treten, welche sich aus dem von mir früher veröffentlichten thatsächlichen Material *) ziehen lassen, wenn man von dessen noch vorhandenen Lücken einstweilen absehen und theoretische Schlüsse aus demselben überhaupt zulassen will.

Schon in den ältesten Untersuchungen über Ultramarin wird hervorgehoben, dafs bei Zersetzung desselben mit Säuren ein Theil des darin enthaltenen Schwefels als solcher niederfalle, während ein anderer als Schwefelwasserstoff entweiche,

*) Notizen für die Jury der Weltausstellung zu Wien im Jahr 1873, Druck von R. Baist, Frankfurt a. M.; auch Wagner's Jahresbericht f. 1873; amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung i. J. 1873 von A. W. Hofmann, Bd. 3, Abth. I, S. 678.



Ueber eine neue organische Basis in thierischen Organismen;

von *Ph. Schreiner.*

Erste Abhandlung.

(Eingelaufen den 20. Juli 1878.)

Im Verlaufe der letzten 25 Jahre wurden von zahlreichen Forschern wiederholt in thierischen Organen und Secreten eigenthümliche Krystalle gefunden, deren chemische Natur in der verschiedensten Weise gedeutet wurde.

Charcot und Robin *) lieferten 1853 die erste Mittheilung über diese Krystalle, die sie bei Leucämie in der Milz gesehen. Förster **), der sie je einmal im Auswurf eines an vorübergehender Bronchitis leidenden Mannes, in einer Schleimgewebsgeschwulst des Optikus und im eingedickten Schleim eines erweiterten Gallenganges fand, constatirte nur ihre Unlöslichkeit in Aether und glaubte, dafs sie aus einer dem Schleim zugehörigen organischen Substanz bestehen. Harting ***) sah diese Krystalle in den Sputis bei chronischer Bronchitis, fand sie in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure löslich und glaubte sie als phosphorsauren Kalk abbilden und bezeichnen zu dürfen. Im Jahre 1860 wurden die Krystalle beobachtet von Charcot und Vulpian †) im leucämischen

*) Charcot et Robin, Compt. rend. de la Soc. de Biologie 1853, S. 49, nach Zenker, Arch. f. kl. Med. **18**, 126.

**) Förster, Atl. d. mikrosc. Anat. 1854 bis 1859, Taf. XXXIII, Fig. 4, a. a. O. S. 67 des Textes.

***) Harting, das Mikroscop, Braunschweig 1859, S. 458, Fig. 182 C.

†) Gaz. hebdom. 1860, **7**, 47 nach Wagner, Archiv der Heilkunde **3**, 379 und nach Zenker, Arch. f. kl. Med. **18**, 126.



Blute von verschiedenen Körperstellen eines 58 jährigen Weibes. In diesem Falle wurden die Krystalle am Tage der Section noch nicht bemerkt, erschienen aber in den folgenden Tagen immer reichlicher. Nach Charcot und Vulpian sind diese Krystalle brüchig, in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin, wässerigem und alkoholischem Jod unlöslich, löslich dagegen in warmem Wasser, in Essigsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, sowie in Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak. Chromsäure löse sie nicht (?), eben so wenig kalte Salpetersäure (?); letztere erweiche sie aber und mache ihre Contouren verwischter. Die Substanz der Krystalle sei wahrscheinlich organischer Natur. Dieselben Krystalle hatte Charcot 1856 auch im Auswurf in einem Falle von Catarrhe sec. mit Emphysem gefunden. 1861 bezeichnete White *) diese Krystalle als „Leucosin“ und sagt, dafs dasselbe in jedem Falle von Leucämie vorkomme. Im Jahre 1862 sah Wagner **) die Krystalle im Pfortaderblut eines 25 jährigen anämischen Weibes, das bald nach der Entbindung ohne vorausgegangene acute Krankheit plötzlich gestorben war. Wagner bestätigte lediglich die Brüchigkeit dieser Krystalle, ihre Löslichlichkeit in Essigsäure und Salzsäure, sowie ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Aether und Glycerin. 1864 lieferte Friedreich ***) gute Abbildungen der nämlichen Krystalle, erklärte sie für identisch mit den von Förster abgebildeten und bezeichnet sie mit grofser Zuversichtlichkeit als Tyrosinkrystalle. Friedreich sah die Krystalle in expectorirten fibrinösen Bronchialgerinnseln einer 42 jährigen Patientin. Die

---

*) Boston med. and surg. Journ., Nov. 28, 1861 und Brit. and for. med.-chir. Review, Apr. 1862, S. 532 nach Zenker a. a. O.

) Arch. d. Heilkunde **3, 379.

***) Arch. f. path. Anat., Physiol. und kl. Med. **30**, 382.

Unlöslichkeit der Krystalle in kaltem Wasser, in Aether und Alkohol, die Löslichkeit derselben in kochendem Wasser, in Säuren und Alkalien und eine wenig sorgfältige Vergleichung der Krystallformen wurden für ausreichend gehalten, diese Krystalle für Tyrosin zu erklären. In demselben Jahre 1864 bemerkt auch Huppert *), dafs diese Krystalle in leucämischem Blute keineswegs selten vorkommen.

Ueber dieselben Krystalle publicirte ohne Berücksichtigung der vorstehenden Literatur im Jahre 1865 Böttcher **) eine vielfach übersehene gröfsere Arbeit unter dem Titel : „Farblose Krystalle eines eiweifsartigen Körpers, aus dem menschlichen Sperma dargestellt.“ Böttcher machte die Beobachtung, dafs die Krystalle in reichlicher Menge sich bilden in dem menschlichen Sperma und zwar in dem Plasma desselben beim Eintrocknen. In einem Nachtrag ***) zu seiner Arbeit theilt Böttcher mit, dafs er dieselben eiweifsartigen Krystalle auch an der Oberfläche verschiedener älterer pathologisch-anatomischer Präparate aufgefunden und aus Hühnereiweifs dargestellt und isolirt auf ihre Eiweifsnatur geprüft habe. Die Uebereinstimmung der von Böttcher gelieferten sehr schönen Abbildungen dieser eigenthümlichen Krystalle mit den Abbildungen von Förster, Harting und Friedreich ist im Zusammenhalt mit den bis dahin als sicher festgestellten physikalischen und chemischen Eigenschaften so grofs, dafs an der Identität nicht gezweifelt werden kann. Böttcher, der sich viele Mühe gab, die chemische Natur dieser Krystalle festzustellen, liefs sich trotz vorliegender Widersprüche dazu verleiten, die Krystalle als einen

---

*) Schmidt's Jahrb. **124**, 147, nach Zenker, Arch. f. kl. Med. **18**, 126.

) Arch. f. path. Anat., Physiol. u. s. w. **32, 525.

***) a. a. O. S. 533.



Eiweifskörper zu bezeichnen, weil er an seinen mikroscopischen Präparaten wegen der eingeschlossenen, sowie wegen der um- und anliegenden eiweifsartigen Plasmabestandtheile einige diefsbezügliche Reactionen erzielte. Nach Kühne*) hält Robin diese Böttcher'schen Krystalle für phosphorsaure Magnesia, während Kühne selbst die Vermuthung ausspricht, es dürften diese Krystalle dem Vitellin verwandt sein. Hoppe-Seyler **) erwähnt die Böttcher'schen Krystalle mit der Bemerkung, dafs sie vielleicht den Dotterplättchen und den Aleuronkrystallen vieler Pflanzen entsprechen.

Weitere directe Beobachtungen liegen vor von Neumann ***), der diese Krystalle 1866 in dem der Leiche entnommenen Blute eines leucämischen Mannes fand. Die Krystallbildung begann in diesem Falle bereits mehrere Stunden nach der Obduction und nahm im Laufe der nächsten Tage in der Art zu, dafs sie in jedem Blutstropfen in grofser Menge zu finden waren. Bald darauf 1868 wird dieser Krystalle auch von Eberth †) bei der Beschreibung eines Falles von Leucämie Erwähnung gethan und 1869 constatirte Neumann ††) denselben Befund im leucämischen und im normalen Knochenmark fast bei allen Leichen einige Tage nach dem Tode.

In zahlreichen Fällen von Asthma bronchiale wurden dieselben Krystalle 1872 als Bestandtheile des Auswurfs von Leyden †††) beobachtet und als charakteristisch für diese

---

*) Kühne, Lehrbuch der physiol. Chemie 1868, S. 558.

**) Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse, 3. Aufl., 1870, S. 191.

***) Arch. f. mikroscop. Anat. **2**, 507.

†) Arch. f. path. Anat. u. s. w. **43**, 8.

††) Archiv der Heilkunde **10**, 220 und Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften **7**, 292.

†††) Arch. f. path. Anat. u. s. w. **54**, 324 und 346.

Krankheitsform erklärt. Salkowski *), der Proben solcher von Leyden erhaltener Sputa untersuchte, spricht die Vermuthung aus, dafs es sich um eine krystallisirte mucinähnliche Substanz handle. 1875 fand Zahn **) während seiner Untersuchungen über Thrombose bei einem Frosche, dem Quecksilber in das Herz injicirt und der 16 Stunden nachher getödtet worden war, in den sofort untersuchten Thrombusmassen zahlreiche farblose Krystalle, die während der Beobachtung auch aus dem Plasma des übrigen noch flüssigen Blutes sich bildeten und der Form und Reaction nach auffallend mit den von Brondgeest ***) im Blute erfrorener Frösche aufgefundenen übereinstimmten. Brondgeest fand seine Krystalle unlöslich in Wasser und Aether, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in 5 procentiger Kochsalzlösung (?) und äufsert die Ansicht, dafs die Krystalle aus einem aus dem Plasma derivirten Eiweifskörper bestehen. Salkowski †), dem die von Zahn beobachteten Krystalle gezeigt wurden, hielt sie für identisch mit den ihm von Leyden in den Sputen zur Untersuchung übergebenen.

Im Jahre 1876 fand auch Lauenstein ††) die Krystalle bei Leucämie im Knochenmarke und in den Mesenterialdrüsen in reichlicher Menge. An diese Lauenstein'sche Mittheilung schliefst sich eine zusammenfassende Abhandlung von Zenker †††) : „über die Charcot'schen Krystalle in Blut und Geweben Leucämischer und in den Sputis." Zen-

*) a. a. O. S. 344.

) Arch. f. path. Anat. u. s. w. **62, 107.

***) Nederl. Arch. voor Genees. en Natuurk. 1870, **5**, 378 bis 385, Taf. X, nach Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1871, S. 129.

†) Arch. f. path. Anat. u. s. w. **62**, 107.

††) Deutsches Arch. f. kl. Med. 1876, **18**, 122.

†††) Daselbst **18**, 125.



ker's erste eigene Beobachtungen in diesem Betreffe datiren aus den Jahren 1851 und 1852 und betrafen exquisite Fälle von lienaler Leucämie. Seit dieser Zeit fand Zenker die Krystalle noch in zahlreichen weiteren Fällen von Leucämie und in Sputen bei Bronchialasthma. Während Zenker seine zusammenfassende Abhandlung bezüglich der chemischen Natur dieser „kleinen Bösewichter" mit einem „Non liquet" schliefst, glaubt Huber*) in einer ausgedehnten Arbeit diese Krystalle dem Bereiche des Räthselhaften entrückt zu haben und sie auf Friedreich zurückkommend mit „unzweifelhafter Gewifsheit" wieder als Tyrosin bezeichnen zu dürfen.

Dafs wir aber in diesen Krystallen keineswegs Tyrosin (Friedreich und Huber) vor uns haben, oder eine dem Schleime zugehörige Substanz (Förster), oder phosphorsauren Kalk (Harting), oder eine eiweifsartige (Böttcher), oder eine mucinartige (Salkowski) Substanz, sondern das *phosphorsaure Salz einer neuen organischen Basis*, wurde von mir **) bereits auf der 50. Naturforscherversammlung bekannt gegeben und soll nachstehend ausführlich bewiesen werden.

Wie schon von Böttcher mitgetheilt, bilden sich die eigenthümlichen Krystalle in dem menschlichen Sperma ohne weitere Behandlung beim Eintrocknen in reichlicher Menge. Dieselbe Beobachtung habe ich vor mehreren Jahren im Laboratorium des Herrn v. Gorup ohne Kenntnifs der Böttcher'schen Publication ebenfalls gemacht, von da ab die

*) Tyrosin und sein Vorkommen im thierischen Organismus, Arch. der Heilkunde 1877, **18**, 485.

**) Amtlicher Bericht der 50. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in München 1877, S. 241.



einschlägige Literatur verfolgt und mich bemüht, die chemische Natur dieser Krystalle festzustellen.

Um dieses Ziel zu erreichen, mufsten die Krystalle vor Allem isolirt werden, denn die Unzuverlässigkeit mikrochemischer Reactionen, die nicht mit vollständig isolirter Substanz makrochemisch controlirt werden, ist den Chemikern männiglich bekannt und durch die vorstehenden Publicationen über diese Krystalle zur Genüge dargethan. Die schon von den früheren Forschern constatirte geringe Löslichkeit dieser Krystalle in kaltem Wasser habe ich zunächst zur Isolirung benutzt. Werden, wie schon Böttcher gefunden, auf Kleidungsstücken eingetrocknete Spermaflecken mit kaltem Wasser angefeuchtet, so quillt die eiweifsartige Substanz der Samenflüssigkeit zunächst stark auf, während die vorhandenen Krystalle erhalten bleiben. Wird die betreffende Stelle dann mit mehr kaltem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit in ein Glas gebracht, so sinken die Krystalle mehr oder weniger zerbrochen bald zu Boden und kann die überstehende trübe Flüssigkeit abgehoben und mehrmals durch frisches Wasser ersetzt werden. Die so erhaltenen Krystalle lösen sich in heifsem Wasser auf und scheiden sich aus dieser Lösung beim Eindampfen und Erkalten in denselben, aber kleineren Formen wieder aus.

Selbstverständlich wird mit dieser primären Methode nur ein Theil der im Sperma vorhandenen krystallisationsfähigen Substanz erhalten, es wurde deshalb ein Extractionsverfahren versucht. Frisches Sperma wurde zur Coagulation der eiweifsartigen Körper mit Alkohol gekocht, nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen der Alkohol abfiltrirt und der Inhalt des Filters bei 100° C. getrocknet. Als darauf die trockene Substanz fein zerrieben und mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, extrahirt wurde, gingen von den eiweifsartigen Verbindungen des Spermas nur Spuren



in Lösung, während die krystallisationsfähige Substanz sich so gut wie vollständig löste und beim Eindampfen des ammoniakalischen Extracts in ihren eigenthümlichen Formen krystallisirt erhalten werden konnte. Bei einem quantitativen Versuche wurden mit dieser Methode in der Trockensubstanz des Spermas nicht weniger als 5,237 pC. dieser Krystalle gefunden.

In ähnlicher Weise gelang mir die Isolirung derselben Krystalle, die zuerst Böttcher*) an der Oberfläche verschiedener älterer pathologisch-anatomischer Präparate aufgefunden hatte. An den Oberflächen einer Kalbsleber, eines Kalbsherzens und einiger Hoden von Stieren, welche ich vom Metzger bezogen und in gut verschlossenen Gläsern mit Alkohol übergossen, hatten sich nach mehreren Monaten unsere Krystalle in Form zarter Doppelpyramiden ziemlich reichlich und zum Theil bis zu der beträchtlichen Länge von 5 MM. ausgebildet. Von den aus dem Alkohol herausgenommenen Präparaten wurden diese Krystalle nebst einigen Verunreinigungen mittelst eines Messers abgeschabt, das Abgeschabte mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in der Wärme extrahirt und beim Eindampfen dieses Extracts die erwarteten Krystalle in kleineren Formen wieder erhalten.

Die aus Kalbsleber, Kalbsherz und Stierhoden dargestellten Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus menschlichem Sperma gewonnenen und stellen, wie mir Herr Professor Haushofer, dem ich sie zeigte, gütigst mittheilte, jene gewölbtflächigen Combinationen prismatischer mit pyramidalen Formen dar, welche auch an Mineralien (Gyps) nicht selten vorkommen und an POO_3KH_2 und

---

*) a. a. O. S. 533 Nachtrag.



$POO_3(H_4N)_2H$ in grofsen Krystallen mehreremale von mir beobachtet wurden. In Figur 1 ist von Herrn Professor H a u s h o f e r die prismatische Form, in Figur 2 die gewölbtflächige Combination prismatischer mit pyramidalen Formen gezeichnet. Beide Krystallformen habe ich beim Umkrystallisiren häufig neben einander erhalten und beide Formen wurden neben einander auch schon von B ö t t c h e r in eingetrocknetem menschlichem Sperma gefunden. Die $\int$förmige Ausbildung der gewölbtflächigen Combination prismatischer mit pyramidalen Formen, welche B ö t t c h e r abgebildet, habe ich ebenfalls sehr schön beobachtet, aber nie an umkrystallisirter Substanz, sondern nur in eingetrocknetem Sperma. Dagegen erhielt ich die Krystalle zu den schon von B ö t t c h e r abgebildeten zierlichen Kreuzen und Rosetten vereinigt sehr häufig auch beim Umkrystallisiren.

Fig. 1.

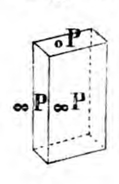
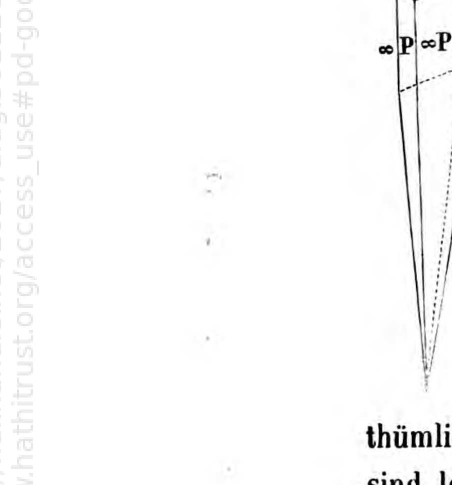


Fig. 2.



Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden waren, zeigen die sowohl aus Kalbsleber, Kalbsherz und Stierhoden, als auch aus menschlichem Sperma in angegebener Weise dargestellten eigenthümlich geformten Kryställchen folgende Eigenschaften : Sie sind leicht brüchig, vollkommen durchsichtig, farblos, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösung, wässerigem uud alkoholischem Jod, nahezu unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich dagegen in verdünnten Säuren, auch in Chromsäure und Salpetersäure, sowie in caustischen und kohlensauren Alkalien einschliefslich Ammoniak. Die rein wässerige Lösung der Krystalle wirkt auf empfindliches rothes Lackmuspapier gerade so ein wie POO_3Na_2H

und POO_3MgH, d. h. empfindliches rothes Lackmuspapier erleidet durch die Lösung dieser Salze eine Bläuung, welche während des Trocknens des Reagenspapiers an der Luft wieder verschwindet. Auf Platinblech bis zu einer 100° C. wenig übersteigenden Temperatur erhitzt, backen die Kryställchen unter beginnender Gelbfärbung zusammen und liefern bei circa 170° C. eine etwas gebräunte, beim Erkalten wieder fest werdende Schmelze, welche sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstofsung ammoniakalischer Zersetzungsproducte aufbläht und eine intensiv schwarze, glänzende, schwer verbrennliche Kohle liefert, die mit Wasser befeuchtet blaues Lackmuspapier intensiv röthet. Wird die Hitze noch gesteigert, so verschwindet die Kohle mit Hinterlassung eines glasig glänzenden Fleckes von Phosphorplatin auf dem benutzten Platinblech. Auf Platindraht färben die Kryställchen die äufsere Spitze der blauen Löthrohrflamme grün. Mit Magnesiamischung versetzt liefert die ammoniakalische Lösung der Krystalle sofort den charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Durch diese Reactionen war erwiesen, dafs unsere Krystalle das phosphorsaure Salz einer organischen Basis repräsentiren, in welchem ich nun zunächst Krystallwasser, Phosphorsäure und Stickstoff quantitativ zu bestimmen suchte.

Krystallwasserbestimmung.

a) 0,6785 Grm. der lufttrockenen, zu einem weifsen Pulver zerriebenen Krystalle verloren an Gewicht im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure 0,1125 Grm. = 16,58 pC. und bei darauf folgendem Erhitzen bis auf 100° C. im Luftbade noch 0,031 Grm. = 4,57 pC., in Summe also 0,1435 Grm. = 21,15 pC.

b) Beim Umkrystallisiren der wie vorstehend getrockneten Substanz aus heifsem Wasser wurden wieder die ursprünglichen Krystalle erhalten. 0,561 Grm. davon verloren an Gewicht im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure 0,0935 Grm. = 16,667 pC. und bei 100° C. im Luftbad noch 0,0255 Grm. = 4,545 pC., in Summe also 0,119 Grm. = 21,212 pC.

Phosphorsäurebestimmung.

a) 0,234 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz, unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in Wasser gelöst, mit Magnesiamischung gefällt, lieferten 0,1295 pyrophosphorsaure Magnesia, einem Phosphorsäuregehalt von 35,399 pC. in dem bei 100° C. getrockneten Salze entsprechend.

b) 0,2085 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes, in gleicher Weise behandelt, lieferten 0,1145 pyrophosphorsaure Magnesia = 35,126 pC. P_2O_5.

Stickstoffbestimmung.

Aus den Filtraten der phosphorsauren Ammoniakmagnesia wurde das ursprüngliche Salz wieder regenerirt. Durch Zusatz von überschüssigem POO_3Na_2H wurde die noch vorhandene Magnesia ausgefällt, der Niederschlag von POO_3MgNH_4 abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen wurde der entstandene Krystallbrei mit kaltem Wasser behandelt, welches alle Krystalle bis auf die charakteristischen Doppelpyramiden unseres phosphorsauren Salzes löste.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Trocknen bei 100° C. wurden 0,227 Grm. des erhaltenen Salzes mit Natronkalk geglüht. Das sich dabei entwickelnde Ammoniak neutralisirte von den 10 CC. vorgelegter $^1/_2$ normaler Schwefelsäure 4,55 CC., einem Stickstoffgehalt von 14,03 pC. in dem bei 100° C. getrockneten Salze entsprechend.

Aus diesen analytischen Resultaten läfst sich berechnen, dafs unser Salz bei 100° C. drei Molecule Krystallwasser verliert und dafs in demselben auf ein Atom Phosphor zwei Atome Stickstoff treffen.

Isolirung der Basis und deren Eigenschaften. — Eine abgewogene Menge des phosphorsauren Salzes wurde mit einer der gefundenen Phosphorsäure äquivalenten Menge Baryumhydrat in Wasser zersetzt. Da Verflüchtigung der Basis als möglich angenommen werden mufste, so wurde zunächst nur eine kleine Probe des Filtrats vom phosphorsauren Baryt in einem Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft und dabei im Glase ein farbloser lackartiger zäher Ueberzug erhalten, der sofort nach der Entfernung vom Wasserbade



sehr schön wawellitartig krystallisirte. Das Gesammtfiltrat des phosphorsauren Baryts lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen ungefärbten, geruchlosen, herb schmeckenden, zähen Syrup von stark alkalischer Reaction, der beim Erkalten nur am Rande, wo die Schicht weniger dick war, wawellitartig krystallisirte. In der Mitte des Schälchens, wo der Syrup am dicksten stand, konnten keine Krystalle erhalten werden, auch nicht nach mehrtägigem Stehen im abgeschlossenen Raume über Schwefelsäure. An der Luft verschwinden die wawellitartigen Krystalle rasch und wird der zähe Syrup unter Wasser- und Kohlensäureaufnahme bald dünnflüssig. In absolutem Alkohol erwies sich die Basis löslich und war aus dieser Lösung beim Eindampfen leicht wawellitförmig krystallisirt zu erhalten. Beim Behandeln mit absolutem Aether gingen von der Basis nur Spuren in Lösung und was ungelöst blieb wurde in eine braune Masse verwandelt, welche nach dem Abgiefsen des Aethers auch in Wasser erst nach und nach wieder vollständig löslich wurde.

Bringt man zu der syrupösen Basis oder zu dem kohlensauren Salz derselben wenig POO_3H_3 oder etwas $POO_3(NH_4)_2H$, so erhält man augenblicklich die mehr erwähnten eigenthümlich geformten Krystalle des phosphorsauren Salzes. Die neue Basis vermag also das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben und zeigt an Phosphorsäure gebunden eine eminente Krystallisationstendenz. Eine kleine Quantität der Basis, die ich in einem Glasschälchen bei Seite gesetzt hatte, gab nach einem Jahre auf Zusatz von Phosphorsäure noch dieselben Krystalle, hatte sich also, von der Kohlensäureaufnahme abgesehen, während dieser Zeit nicht verändert.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech entwickelt die Basis dicke weifse Nebel, die nur wenig den Geruch des Ammoniaks zeigen.



Die wässerige, stark alkalische Lösung der Basis zeigt nachstehende Reactionen :

1) beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge : Ammoniakentwickelung;
2) mit Chlorzink : weifser flockiger, in Salzsäure löslicher Niederschlag;
3) mit wässeriger Tanninlösung : weifse flockige Fällung;
4) mit salpetersaurem Silberoxyd : weifser flockiger Niederschlag, der in Ammoniak sowohl als in Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. sich löst;
5) mit Sublimatlösung : starke weifse Trübung;
6) mit Goldchlorid : sofort goldgelber, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag;
7) mit Platinchlorid : nicht sofort ein Niederschlag, aber nach einiger Zeit zarte übereinander gelagerte Tafeln;
8) mit Jodkalium : keine Veränderung;
9) mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei wird die Basis nicht gefällt;
10) mit Phosphormolybdänsäure : gelblich gefärbter Niederschlag;
11) mit Phosphorwolframsäure : weifser flockiger Niederschlag, der sich in Ammoniak, Kali- und Natronlauge löst; in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. s. w. aber ungelöst bleibt.

Diese Fällbarkeit der Basis durch Phosphorwolframsäure habe ich in der Folge benutzt zur Isolirung der Basis aus Leber, Milz, Lunge und Blut vom Rinde, sowie aus Leber, Milz, Knochenmark und Blut von leucämischen Menschen. Für die gütige Ueberlassung der letzteren Materialien aus dem pathologisch-anatomischen Institut der Universität Erlangen bin ich Herrn Professor Zenker zu grofsem Danke verpflichtet. Die frischen thierischen sowohl als die cadaverösen menschlichen Substanzen habe ich in kleinere Stücke zerschnitten, in Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure gekocht, nach dem Kochen filtrirt und das Filtrat, welches das phosphorsaure Salz gelöst enthielt, mit Bleiessig unter Vermeidung eines zu grofsen Ueberschusses gefällt. Wurde dann das Filtrat des Bleiessigniederschlags mit Schwefelwas-

serstoff entbleit und zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, so konnte daraus mit Phosphorwolframsäure die Basis abgeschieden werden. Der entstandene Niederschlag wurde zunächst durch Decantation, dann auf dem Filter mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren, ausgewaschen und darauf mit Barytwasser in der Wärme zersetzt. Entfernt man aus dem Filtrat des phosphorwolframsauren Baryts den überschüssigen Aetzbaryt mit Kohlensäure, so erhält man beim Eindampfen auf dem Wasserbade die gesuchte Basis, eventuell gemischt mit anderen Basen, gebunden an Kohlensäure. Bei der eminenten Krystallisationstendenz des phosphorsauren Salzes und bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser bietet eine allenfalls nothwendige weitere Isolirung durch die Darstellung des phosphorsauren Salzes keine Schwierigkeit mehr. Dabei hat man nur zu beachten, dafs wegen der bereits oben mitgetheilten Löslichkeitsverhältnisse die Ausscheidung des mehr erwähnten phosphorsauren Salzes in Krystallen schon durch die Anwesenheit ganz geringer Mengen von freien Säuren oder Alkalien unmöglich gemacht wird. Von diesen Löslichkeitsverhältnissen ist auch das Auftreten resp. Nichtauftreten und Wiederverschwinden unserer Krystalle an anatomischen Präparaten, in Secreten u. s. w. abhängig.

Salzsaures Salz. — Die wässerige Lösung der freien Basis mit Salzsäure neutralisirt, lieferte beim langsamen Eindampfen auf dem Wasserbade das salzsaure Salz in luftbeständigen, meist büschelförmig vereinigten, anscheinend sechsseitigen Prismen, die in Aether unlöslich, in Alkohol nahezu unlöslich, in Weingeist löslich und in Wasser aufserordentlich leicht löslich sind.

Das aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in wasserfreien kleinen Kryställchen erhaltene salzsaure Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :



I. 0,2675 Grm. mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,1885 H_2O und 0,302 CO_2.

II. 0,266 Grm. nach Dumas verbrannt gaben 42,9 CC. Stickstoff bei 13,5⁰ C. und einem Barometerstand von 724,25 MM.

III. 0,255 Grm. mit Aetzkalk geglüht u. s. w. gaben 0,4575 AgCl.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich laut nachstehender Vergleichung für das salzsaure Salz vorläufig die Formel C_2H_5N, HCl.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30,204	30,790	—	—
H	7,551	7,829	—	—
N	17,618	—	18,105	—
Cl	44,626	—	—	44,346.

Danach enthielte das bei 100⁰ C. getrocknete phosphorsaure Salz noch ein Molecul Krystallwasser, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden kann.

Platindoppelsalz. — Wird die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich das Platindoppelsalz der Basis nach und nach in ziemlich grofsen prismatischen Krystallen aus.

Golddoppelsalz und dessen Zersetzlichkeit. — Mit Goldchlorid giebt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes sofort einen voluminösen Niederschlag, der aus prachtvoll perlmutterglänzenden, zarten goldgelben, übereinander gelagerten Tafeln mit vielfach ausgebrochenen Rändern besteht. Frisch gefällt ist diefs Golddoppelsalz in Aether, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Einmal an der Luft trocken geworden löst es sich in Wasser nicht mehr vollständig auf und wird beim Stehen der wässerigen Lösung noch ein weiterer Theil unlöslich.

Als eine kleine Probe anscheinend unzersetztes Goldsalz zur Gold- und Chlorbestimmung nach Scheibler's *) Methode mit Magnesium behandelt wurde, trat überraschender

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 297.



Weise bald nach dem Zusammenkommen des Magnesiums mit dem in Wasser gelösten Goldsalze ganz intensiv der Geruch nach frischem menschlichem Sperma auf; eine Thatsache, die ich bei späteren Wiederholungen jedesmal wieder constatirte. Der charakteristische Geruch des frischen menschlichen Spermas ist demnach bedingt durch ein Derivat der neuen Basis, die selbst geruchlos ist. Darin findet sich auch die Erklärung für eine andere Beobachtung, die ich 1876 im Münchener Krankenhause machte. An einer Darmentzündung plötzlich erkrankt und von Herrn Professor v. Ziemfsen in seine Klinik freundlichst aufgenommen und baldigst geheilt, bemerkte ich nämlich am zweiten Tage der Erkrankung an meinen in einem zinnernen Näpfchen aufgesammelten Sputen zufällig den charakteristischen Geruch nach frischem menschlichem Sperma, was mich veranlafste, diese Sputa in einer Glasschale auf dem Wasserbade vorläufig eindampfen zu lassen. Bei späterer Untersuchung hoffte ich, unser mehr erwähntes phosphorsaures Salz in diesen Sputen aufzufinden, da dasselbe ja von Charcot, Förster, Harting, Friedreich, Leyden und Zenker schon wiederholt in Sputen beobachtet worden war. Drei Wochen später hatte sich meine Hoffnung erfüllt, die Isolirung der eigenthümlichen Krystalle aus diesen Sputen war gelungen. Vielleicht zeigen alle Sputa, welche die mehr erwähnten Krystalle enthalten, auch den charakteristischen Spermageruch und blieb derselbe nur unbemerkt, weil man auf denselben überhaupt nicht achtete, oder, wie Herr Professor Zenker meint, weil die Sputa, welche auf die Krystalle untersucht werden sollten, gewöhnlich unter Alkohol aufbewahrt wurden.

Die erwähnte Gold- und Chlorbestimmung ergab folgende Resultate :

0,3311 Grm. des Golddoppelsalzes lieferten 0,171 Gold = 51,646 pC., und 0,4955 Chlorsilber = 36,99 pC. Chlor. Die Formel $C_2H_5N, HCl, AuCl_3$ verlangt 51,33 pC. Au und 37,146 pC. Cl.



War aus dem Golddoppelsalz nach Scheibler's Methode Gold und Chlor abgeschieden und wurde das Filtrat des Chlorsilbers zur Entfernung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff behandelt, so gab das Filtrat des Schwefelsilbers mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag ganz ähnlich, aber nicht identisch mit dem Niederschlag, den die Phosphorwolframsäure in Lösungen der ursprünglichen Basis erzeugt; denn die aus dem Goldsalz erhaltene phosphorwolframsaure Verbindung lieferte nach der Behandlung mit Barytwasser u. s. w. eine Basis von anderen Eigenschaften. Diese derivirte Basis bildet nach dem Eindampfen zwar ebenfalls einen wenig gefärbten, stark alkalisch reagirenden, geruchlosen Syrup, konnte aber weder an Salzsäure noch an Phosphorsäure gebunden zur Krystallisation gebracht werden, was mit der ursprünglichen Basis ja so leicht gelingt.

Als aus einem anderen Theile des Golddoppelsalzes nach Zusatz von wenig Salzsäure das Gold mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus dem Filtrat vom Schwefelgold mit frisch gefälltem Silberoxyd das Chlor entfernt wurde, lieferte das stark alkalisch reagirende Filtrat vom Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd beim Eindampfen auf dem Wasserbade an den Wandungen der Glasschale einen sehr schönen Silberspiegel und bei weiterem Einengen in einem anderen Schälchen einen silberfreien braungefärbten, stark alkalisch reagirenden geruchlosen Syrup, der mit Salzsäure und Phosphorsäure neutralisirt ebenfalls keine Krystalle lieferte.

Mit der Isolirung neuen Materials beschäftigt, hoffe ich binnen Kurzem in einer zweiten Abhandlung über Zusammensetzung und Constitution der ursprünglichen Basis und deren Umsetzungsproducte weitere Mittheilungen veröffentlichen zu können.

Triesdorf bei Ansbach, 18. Juli 1878.

